



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 21 052 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
B 01 D 71/42
B 01 D 69/12
B 01 D 67/00
// B 01 D 61/14

DE 40 21 052 A 1

②1 Aktenzeichen: P 40 21 052.9
②2 Anmeldetag: 29. 6. 90
④3 Offenlegungstag: 23. 1. 92

⑦1 Anmelder:

Akademie der Wissenschaften der DDR, O-1199
Berlin, DE

⑦2 Erfinder:

Albrecht, Wolfgang, Dr.; Gröbe, Volker, Prof. Dr.;
Klug, Paul; Makschin, Werner, Dr., O-1530 Teltow,
DE; Paul, Dieter, Dr., O-1532 Kleinmachnow, DE;
Weigel, Thomas, Dr., O-1513 Wilhelmshorst, DE;
Holtz, Manfred, Dr., O-2500 Rostock, DE; Müller,
Klaus, Dr., O-8300 Pirna, DE

⑤4 Grobporige hochasymmetrische Hohlmembranen, mit innerer trennaktiver Schicht, aus Acrylnitrilpolymeren sowie Verfahren und Vorrichtung zu ihrer Herstellung

⑤7 Die Erfindung betrifft grobporige, hochasymmetrische Hohlmembranen, mit innerer trennaktiver Schicht, aus Acrylnitrilpolymeren sowie ein Verfahren und eine Vorrichtung zu deren Herstellung. Die Hohlmembranen besitzen eine Zweischicht-Struktur mit einer inneren schaumartigen und einer äußeren fingerartigen Struktur, die infolge ihrer neuen morphologischen Struktur und den damit verbundenen Hochleistungs-Eigenschaften ausgezeichnet für Trennaufgaben bei der Ultra- bzw. Mikrofiltration eingesetzt werden können. Hierzu wird jeweils eine zunächst nach einem bekannten Naßspinnverfahren hergestellte Hohlmembran ab der Stufe der initial-gelbfeuchten Hohlmembran bei 0 bis 150°C für 0,1 bis 120 s zunächst mit einer Flüssigkeit, bestehend aus Membranpolymer-Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel, und anschließend bei 1 bis 50°C für 1 bis 300 s mit einer Flüssigkeit, bestehend aus Membranpolymer-Nichtlösungsmittel und Lösungsmittel, in einer Vorrichtung behandelt, die im wesentlichen aus einem speziell konstruierten, aber einfach aufgebauten Behandlungsrohr besteht und ein deformationsfreies, kontinuierliches Behandeln.

DE 40 21 052 A 1

Die Erfindung betrifft grobporige, hochasymmetrische Hohlmembranen, mit innerer trennaktiver Schicht, aus Acrylnitrilpolymeren sowie ein Verfahren und eine Vorrichtung zu ihrer Herstellung und kann für die Herstellung von Hohlmembranen mit spezieller morphologischer Struktur — die vorteilhaft bei der Ultra- und Mikrofiltration zur Abtrennung von gelösten und/oder dispergierten Stoffen aus Flüssigkeiten und Gasen im technischen, biotechnologischen, elektronischen und pharmazeutischen Bereich, der Lebensmittelindustrie sowie im medizinischen Bereich eingesetzt werden können — verwendet werden.

Hohlmembranen aus Acrylnitrilpolymeren und Verfahren zur Herstellung derselben sind seit langem bekannt (siehe z. B. J. Cabasso in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Auflage [1980], S. 492—517) und werden für unterschiedliche Einsatzgebiete verwendet (siehe z. B. D. Paul: Prog. Polym. Sci., 14 [1989], S. 597—627). Sie werden nach einem Schmelz-Trocken-, Trocken-/Naß- oder insbesondere nach einem Naßspinnverfahren hergestellt.

In Abhängigkeit vom jeweiligen Naßspinnverfahren erhält man verschieden strukturierte Hohlmembranen mit unterschiedlichen Trenneigenschaften, wobei diese Trenneigenschaften ganz maßgeblich von Art und Kombination der jeweiligen einzelnen morphologischen Strukturelemente der Hohlmembran bestimmt werden.

So wären für Trennaufgaben, bei denen insbesondere die Abtrennung größerer Partikel z. B. bei bestimmten Ultra- bzw. Mikrofiltrationsprozessen im Vordergrund steht, grobporige Hohlmembranen — mit Porendurchmessern von 0,01 bis zu einigen µm in der trennaktiven Schicht — erforderlich, die gleichzeitig einen hohen Asymmetriegrad und wegen des daraus resultierenden geringeren Membranwiderstandes dann besonders hohe Filtratstromleistungen aufweisen.

Daher hat es auch nicht an Versuchen gefehlt, grobporige Hohlmembranen, mit innerer trennaktiver Schicht, auf Basis veränderter oder neuer Membranstrukturen für spezielle Hochleistungs-Trennaufgaben zu realisieren.

In EP-PS 2 47 596 bzw. 2 47 597 wird eine poröse ebenflächige Membran beansprucht, die dadurch charakterisiert ist, daß wenigstens auf einer Oberfläche der Membran Poren mit mittleren Porendurchmessern im Gebiet von 0,01 bis 100 µm bei einem Haupt/Nebenachsenverhältnis dieser Poren von 1 bis 2 und einem Variationskoeffizienten des mittleren Porendurchmessers von 0 bis 50% vorhanden sind, die Poren senkrecht zur Membranoberfläche ausgerichtet sind und diese Oberfläche eine Oberflächenporosität von 20 bis 80% aufweist (EP-PS 2 47 596) bzw. eben diese Oberflächenschicht als hochporöse Strukturschicht mit Schaumstruktur entsprechend obiger Charakteristik ausgebildet ist (EP-PS 2 47 597). Diese ebenflächige Membran zeichnet sich durch eine geringe Verstopfungsneigung aus. Eine Übertragung des Verfahrens auf die Herstellung einer zwar prinzipiell mitbeanspruchten, im Struktur Aufbau identischen Hohlmembran erscheint allerdings fragwürdig; sie wäre zumindest technisch aufwendig und würde das Verfahren ökonomisch erheblich belasten.

Die letztgenannte Tatsache gilt ebenso für das/die in DE-PS 37 01 633 bzw. 37 40 871 beschriebene Herstellungsverfahren bzw. 3-Schicht-Struktur einer ebenflä-

chigen, feinporigen Membran, die ansonsten einen erhöhten Filtratstrom, eine geringe Anfälligkeit gegenüber mechanischer Verletzung der trennaktiven Schicht und eine geringe Verstopfungsneigung aufweisen soll.

Nach EP 3 05 787 soll die Herstellung einer permselektiven Hohlmembran möglich sein, deren struktureller Aufbau durch eine 3-Schicht-Struktur gekennzeichnet ist, wobei die 1. Schicht in Form einer dichten, dünnen Haut — welche die Siebungseigenschaften bestimmt —, die 2. Schicht in Form einer Schaumstruktur — die eine hohe Diffusionspermeabilität aufweist und für die erste Strukturschicht als Träger fungiert — und die 3. Schicht in Form einer Fingerstruktur — die der Membran eine ausreichende mechanische Stabilität verleiht — ausgebildet ist. REM-Aufnahmen belegen jedoch eindeutig, daß es sich dabei de facto um eine 4-Schicht-Struktur handelt, wobei sich an die 3. Strukturschicht eine weitere Schaumstrukturschicht — als äußere Oberfläche der Hohlmembran — anschließt. Derartige Hohlmembranen sollen für verschiedene medizinische Behandlungsverfahren, wie Hämodialyse, Hämofiltration, Plasmapherese und Immunotherapie geeignet sein. Da jedoch die genannte 1. Strukturschicht einer solchen Hohlmembran nicht grobporig ist, erscheint ein Einsatz derartiger Hohlmembranen für Filtrationsverfahren zumindest zweifelhaft, ein Einsatz für Hochleistungstrennverfahren scheidet — z. B. bei der Plasmapherese — mit Sicherheit aus.

Eine weitere Möglichkeit, Hohlmembranen mit innerer trennaktiver Schicht und hohen Asymmetriegrad dennoch nach einem Naßspinnverfahren herzustellen, wurde in DD-PS 2 60 868 beschrieben, wobei als inneres flüssiges Medium Lösungsmittel/Wasser-Gemische mit < 50 Masse-% Lösungsmittel und > 50 Masse-% Wasser und als äußeres Medium Lösungsmittel/Wasser-Gemische mit > 80 Masse-% Lösungsmittel und < 20 Masse-% Wasser verwendet werden. Nach diesem Verfahren ist es prinzipiell möglich, Hohlmembranen mit innerer trennaktiver Schicht und hohem Asymmetriegrad herzustellen. Das genannte Verfahren ermöglicht jedoch nicht, den genannten strukturellen Aufbau der Hohlmembran gleichzeitig mit einer Grobporigkeit der trennaktiven Schicht, wie sie durch Porendurchmesser von > 0,01 µm bis zu einigen µm charakterisierbar ist, herzustellen.

Die Verfahren (DE-PS 27 39 111, GB-PS 15 65 113, DE-PS 29 33 680, US-PS 44 09 162, EP-PS 1 00 285, US-PS 40 51 300, DD-PS 2 60 869) führen zwar ebenfalls zu grobporigen Hohlmembranen, mit innerer trennaktiver Schicht, die aber einerseits, infolge einer zu breiten Porengrößenverteilung in der trennaktiven Schicht keine befriedigende Trennschärfe und andererseits wegen ihres zu geringen Asymmetriegrades keine besonders hohen Filtratstromleistungen aufweisen.

Weitere bekanntgewordene Verfahren (z. B. DD-PS 2 66 969, DD-PS 2 72 340, DE-PS 37 40 871, EP-PS 1 44 493, EP-PS 2 38 276, EP-PS 2 44 597) beschreiben zwar grobporige, hochasymmetrische Membranen, wobei es sich jedoch um ebenflächige Membranen handelt, deren Herstellungsbedingungen nicht oder zumindest nicht ohne erheblichen technischen und/oder ökonomischen Aufwand auf die Erzeugung eines äquivalenten Hohlmembrantyps übertragen werden können.

Hohlmembranen mit innerer trennaktiver Schicht, die neben einer Grobporigkeit gleichzeitig einen hohen Asymmetriegrad aufweisen, so daß sie — deshalb und infolge ihrer insgesamt besonderen morphologischen Struktur — bei Filtrationsprozessen neben einer ausge-

zeichneten Filtratstromleistung gleichzeitig eine hohe Trennschärfe aufweisen, wurden bisher nicht beschrieben.

Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung grobporiger, hochasymmetrischer Hohlmembranen, mit innerer trennaktiver Schicht, aus Acrylnitrilpolymeren für die Durchführung von Hochleistungstrennungen bei Filtrationsprozessen sowie einem für die Herstellung dieser Hohlmembranen geeigneten technisch einfachen und ökonomisch vorteilhaften Verfahren und einer entsprechenden Vorrichtung.

Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung grobporiger, hochasymmetrischer Hohlmembranen, mit innerer trennaktiver Schicht, aus Acrylnitrilpolymeren, wobei die Hohlmembranen insgesamt eine solche spezielle — und gezielt einstellbare — morphologische Struktur — mit Poren mittleren Porendurchmessers im Bereich von 0,01 bis 5 µm in der trennaktiven Schicht sowie einer spezifischen morphologischen Struktur der Hohlmembranstützschicht und Poren mittleren Porendurchmessers in der äußeren Begrenzungsschicht von 1 bis 50 µm —, so daß infolge der insgesamt neuen morphologischen Struktur mit derartigen Hohlmembranen Trennaufgaben bei der Ultra- bzw. Mikrofiltration unter Erzielung ausgezeichneter Filtratstromleistungen bei gleichzeitig hoher Trennschärfe realisiert werden können.

Des weiteren besteht die Aufgabe der Erfindung darin, für die Herstellung dieses neuen Hohlmembrantyps — die bis zur Stufe des Entstehens der initial-gelfeuchten Hohlmembranen auf einem an sich bekannten Verfahren der Naßspinn Technik beruht — für die weiteren Verfahrensstufen ein zusätzliches neues kontinuierliches Verfahren und eine dazu geeignete Vorrichtung zu entwickeln, so daß damit die initial-gelfeuchten Hohlmembranen — unter Erhalt ihrer geometrischen Form und unabhängig vom Grad ihres Plastifizierungszustandes — so mit fluiden Medien kontaktiert werden können, daß im Ergebnis der neue Hohlmembrantyp erhalten wird.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe zum einen dadurch gelöst, daß die Hohlmembranen aus Polyacrylnitril und/oder Acrylnitrilcopolymeren oder diesen Polymerzusammensetzungen als Membranhauptbestandteil im Gemisch mit weiteren synthetischen Polymeren oder deren Gemischen bestehen und eine solche morphologische Zweischicht-Struktur aufweisen, daß die erste und zugleich innere Schicht — die als trennaktive Schicht die Filtrationseigenschaften bestimmt — eine schwammartige Struktur mit kohärentem Porensystem, Poren mittleren Durchmessers im Bereich von 0,01 bis 5 µm — die in dieser Schicht vorzugsweise beidseitig im wesentlichen gleich sind — aufweist, daß diese Schicht — bezogen auf den Membranwand-Querschnitt (WS) — eine Dicke (D) im Bereich von

$$0,1 \mu\text{m} < D < 0,5 \text{ WS},$$

vorzugsweise von

$$2 \mu\text{m} < D < 0,2 \text{ WS}$$

hat und wobei die zweite und gleichzeitig äußere Strukturschicht eine fingerartige Struktur mit Poren mittleren Durchmessers im Bereich von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 25 µm — die bis zur äußeren Oberfläche der Hohlmembran reichen und ebenfalls vorzugsweise dieser Schicht im wesentlichen gleich sind —, besitzt, so daß trotz im wesentlichen symmetrischen Aufbaus der

Strukturschichten im Verbund beider Strukturschichten hochasymmetrische Hohlmembranen resultieren.

Die schwammartige Struktur der genannten ersten, inneren Schicht ist vorzugsweise durch ein feinporiges, netzartiges Erscheinungsbild ohne Makrodefekte, die fingerartige Struktur der genannten zweiten, äußeren Schicht vorzugsweise durch Makroporen, die durch — ein feinporiges, kohärentes Netzwerk aufweisendes — Stegmaterial miteinander verbunden sind, charakterisiert.

Als die Hohlmembranen bildende Polymere bzw. die Hohlmembranen bildende Polymer-Hauptbestandteile werden für solche Hohlmembranen an sich bekannte Acrylnitrilhomopolymere und/oder Acrylnitrilcopolymere mit >60 Masseanteilen in % Acrylnitril und <40 Masseanteilen in % einer oder mehrerer mit Acrylnitril copolymerisierbarer ungesättigter Verbindungen, wie Acrylsäureester, Styren, Vinylacetat, halogenierte Vinylmonomere, Alkyl-, Acryl- oder Styrensulfate usw. sowie deren Gemische und/oder Gemische von Acrylnitrilpolymeren mit anderen Polymeren, wobei die Acrylnitrilpolymere mit >60 Masseanteilen in % im membranbildenden Polymergemisch vorhanden sind, eingesetzt. Vorzugsweise werden Acrylnitrilpolymere eingesetzt, die nach einem Lösungspolymerisationsverfahren hergestellt wurden.

Als polymere Minor-Bestandteile können an sich bekannte, leicht zugängliche Polymere wie Celluloseacetate, Polyurethane, Polystyrene, Polyvinylacetate oder Copolymere des Acrylnitrils verwendet werden. Insbesondere sind hierfür Copolymere des Acrylnitrils mit Styren mit einem Anteil an Acrylnitril im Copolymeren von 15 bis 40 Masseanteilen in % geeignet.

Die erfindungsgemäßen Hohlmembranen besitzen auf Grund ihrer neuen morphologischen Struktur hinsichtlich ihrer Trenneigenschaften und/oder ihres Permeatflusses signifikant verbesserte Eigenschaften, so daß mit derartigen Hohlmembranen Trennaufgaben bei der Ultra- bzw. Mikrofiltration unter Erzielung ausgezeichneter Filtratstromleistungen bei gleichzeitig hoher Trennschärfe realisiert werden können.

Die erfindungsgemäßen Hohlmembranen können demzufolge vorteilhaft für Ultra- und Mikrofiltrationsprozesse zur Abtrennung von gelösten und/oder dispergierten Stoffen (z. B. Staub, Bakterien, Viren, Molekülkomplexen, hochmolekularen Verbindungen) aus Flüssigkeiten und Gasen im technischen, biotechnologischen, elektronischen und pharmazeutischen Bereich, der Lebensmittelindustrie sowie im medizinischen Bereich, z. B. zur Blutdetoxikation, eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe zum anderen dadurch gelöst, daß auf Grundlage von Polyacrylnitril und/oder Acrylnitrilcopolymeren oder diesen Polymerzusammensetzungen als Membranhauptbestandteil im Gemisch mit weiteren synthetischen Polymeren oder deren Gemischen gemäß dem in DD-PS 2 60 869 beschriebenen Verfahren eine Spinnlösung hergestellt und diese unter Verwendung einer Hohlkerndüse zu einem Hohlformkörper verformt, diesen koaguliert und die aus dem Spinnbad über ein Abzugsorgan auslaufende Hohlmembran ohne weitere Nachbehandlung unmittelbar, im noch initial-gelfeuchten Zustand, nach Abstreifen der oberflächlich anhaftenden Flüssigkeit zunächst bei 0 bis 150, vorzugsweise bei 20 bis 80°C für 0,1 bis 120, vorzugsweise für 2 bis 30 s, kontinuierlich, vorzugsweise unter Spannung, durch eine homogene Flüssigkeit, die aus mindestens 90, vorzugsweise mindestens 95 Masseanteilen in % einer oder mehrerer für die mem-

branbildenden Polymere als Lösungsmittel wirkenden Komponenten und höchstens 10, vorzugsweise höchstens 5 Masseanteilen in % einer aus einer oder mehreren Komponenten bestehenden, im vorgenannten Sinne nicht lösend wirkenden Flüssigkeit (wie z. B. Fällmittel oder Fällmittelmischung) und/oder eines oder mehrerer gelöster Stoffe, wie Polymere und/oder Salze besteht, in einem Behandlungsbad 1 und unmittelbar daran — bei einer maximalen Zwischenzeit von 300 s — innerhalb von 1 bis 300, vorzugsweise 2 bis 50 s, mit einer auf 1 bis 50, vorzugsweise 15 bis 25°C temperierten, homogenen Flüssigkeit, die aus höchstens 50, vorzugsweise höchstens 30 Masseanteilen in % einer oder mehrerer für die membranbildenden Polymere als Lösungsmittel wirkenden Komponenten und mindestens 50, vorzugsweise mindestens 70 Masseanteilen in % einer, aus einer oder mehreren Komponenten bestehenden, im vorgenannten Sinne nicht lösend wirkenden Flüssigkeit, insbesondere nur aus Wasser besteht, in einem Behandlungsbad 2 so behandelt wird, daß dabei der fadenförmige Hohlformkörper kontinuierlich und vorzugsweise unter Spannung durch beide Behandlungsbäder unter Verwendung einer solchen Vorrichtung geführt wird, daß dies — zur Vermeidung von Deformationen der Hohlmembran — ohne Richtungsänderung und gegenüber der Vorrichtung faktisch berührungsfrei erfolgt.

Anschließend wird die so behandelte Hohlmembran in an sich bekannter Weise ggf. mittels einer Heißwasserbehandlung getempert, danach mittels einer Kaltwasserbehandlung fixiert und/oder abschließend, in an sich bekannter Weise durch Waschen und/oder Extraktion von den Behandlungsbäderbestandteilen sowie noch aus der Ausgangsmembranherstellung resultierenden, in der Membran vorhandenen, nicht membranbildenden Bestandteilen, außer Wasser, befreit und erforderlichenfalls weiteren, an sich bekannten Nachbehandlungsstufen wie Präparierung und/oder Trocknung unterworfen, so daß im Ergebnis eine grobporige, hochasymmetrische Hohlmembran, mit innerer trennaktiver Schicht erhalten wird, die morphologisch eine neuartige Zweischicht-Struktur, bestehend aus einer ersten, inneren Schicht mit schaumartiger Struktur und einer zweiten, äußeren Schicht mit einer fingerartigen Struktur, aufweist.

Als lösend wirkende Komponente der jeweiligen Behandlungsbäder verwendet man für die die Membran bildenden Polymere geeignete Lösungsmittel bzw. deren Gemische, vorzugsweise Lösungsmittel vom Amidtyp, insbesondere N,N-Dimethylformamid. Sofern in beiden Behandlungsbädern lösende Komponenten vorhanden sind, verwendet man vorzugsweise in beiden Fällen die gleiche lösende Komponente bzw. das gleiche lösende Komponentengemisch.

Die ggf. im Behandlungsbad 1 vorhandene, nicht lösend wirkende Flüssigkeit kann im einfachsten Fall ausschließlich aus Wasser, insbesondere aus dem der feuchten bzw. gelfeuchten Ausgangsmembran anhaftenden Wasser und/oder anderen, üblicherweise bei derartigen Spinnprozessen eingesetzten Zusatz- und/oder Hilfsstoffen, wie z. B. Präparationsmittel, bestehen. Da bis zu der angegebenen zulässigen Zusammensetzung diese Bestandteile des Behandlungsbades 1 keinen störenden Einfluß auf die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ausüben, besteht ein zusätzlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens folglich darin, daß die zu behandelnde Membran vor dem Kontakt mit der Flüssigkeit des Behandlungsbades 1 nicht vollständig von derartigen Bestandteilen befreit werden muß, son-

dern so eingesetzt werden kann, wie sie nach Abschluß des Spinnprozesses anfällt. Ebenso wird der Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht gestört, wenn in der Flüssigkeit des Behandlungsbades 1 bis zu den genannten Grenzen Polymeranteile, z. B. der membranbildenden Substanz, in gelöster Form enthalten sind. In einigen Fällen, z. B. bei der Nachbehandlung von Membranen aus aromatischem Polyamid, kann es sich als vorteilhaft erweisen, der Flüssigkeit des Behandlungsbades 1 Salze, z. B. Lithiumchlorid, zuzusetzen und damit die Intensität der Behandlung zu erhöhen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ab Stufe der mittels eines Abzugsorgans aus dem Spinnbad auslaufenden initial-gelfeuchten Hohlmembranen ist es zur Weiterführung des Verfahrens für die Herstellung der erfindungsgemäßen Hohlmembranen erforderlich — bei weiterer kontinuierlicher und für die Hohlmembranen deformationsfrei verlaufender Prozeßführung — eine Vorrichtung entsprechend dem in Fig. 1 (Fig. 1A und 1B) dargelegten apparativen Grundprinzip zu realisieren, wobei sowohl für das Behandlungsbad 1 als auch für das Behandlungsbad 2 jeweils eine auf diesem Prinzip beruhende Vorrichtung eingesetzt werden müssen, die so — horizontal oder vertikal (dann allerdings mit zusätzlicher flüssigkeitsdichter Abdichtung) — in Reihe geschaltet sind, daß in Abhängigkeit von der gewählten Abzugsgeschwindigkeit des zu modifizierenden Ausgangsmembranmaterials eine maximale Zwischenzeit bis 300 s zwischen diesen beiden Behandlungsbädern realisierbar ist.

Im einfachsten Fall besteht die erfindungsgemäße Vorrichtung aus einem durchgängigen Behandlungsrohr 1 — mit der Hohlmembraneinlauföffnung 13 und der Hohlmembranauslauföffnung 14 —, an dessen beiden Seiten sich jeweils ca. 2 bis 6 cm vor dem Rohrende ein Abfluß- bzw. Absaugstutzen 3 und vorzugsweise zusätzlich — diesen Stutzen gegenüber angeordnet — je ein Belüftungsstutzen 6, ggf. ein weiterer — etwa an der Mitte der Rohrlänge angebrachter — Abfluß- bzw. Absaugstutzen 3 und/oder ein — an beliebiger Stelle angebrachter — Stutzen 12 — zur Aufnahme einer Temperaturmeßeinrichtung — sowie ein, unter einem Winkel γ von 5 bis 80, vorzugsweise 15 bis 45° — bezogen auf die Rohrlängsachse — und 10 bis 50 mm vor dem in das Rohr einmündenden Stutzen 3 ein Stutzen 2 für die Flüssigkeitszuführung angebracht sind, und wobei sich im Behandlungsrohr 1 eine — mit einem Abstand von vorzugsweise 1/6 bis 1/10 des Behandlungsrohr-1-durchmessers, mindestens jedoch 1 mm, von der Innenwand des Behandlungsrohres 1 entfernte, zwischen dem auf der Hohlmembranauslaufseite befindlichen Stutzen 3 und dem Flüssigkeitszuführungsstutzen 2 mit dem Behandlungsrohr 1 an der Position 4 fest verbundene — Schikane 5 — vorzugsweise in Form eines Rohres — als Strömungsleiteinrichtung befindet, die mindestens bis zur Mitte der Einmündung 8 des Flüssigkeitszuführungsstutzens 2, maximal jedoch bis 50, vorzugsweise 10 bis 20 mm über die Mitte der genannten Einmündung 8 hinaus in Richtung auf die Hohlmembraneinlauföffnung 13 ragt.

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform (Fig. 2 bis 4) ist die Vorrichtung in 3 separaten, flüssigkeitsdicht miteinander verbundenen Einzelteilen, bestehend aus dem Einlaufteil für die Hohlmembran (Fig. 2), dem Mittelteil (Fig. 3) und dem Auslaufteil für die Hohlmembran (Fig. 4), ausgeführt. Im Fall einer Glasapparatur werden, wie in den genannten Figuren dargestellt, zur flüssigkeitsdichten Ausführung vorzugsweise

Normschliffverbindungen, bestehend aus Kern 10 und Hülse 11, verwendet.

Eine derartige Dreiteilung verbessert den Zugang und damit insbesondere die Reinigungsfähigkeit der Vorrichtung. Eine, im Vergleich zu Fig. 1 weitere konstruktive Besonderheit dieser Ausführungsform der Vorrichtung besteht darin, daß im Mittelteil (Fig. 3) das Behandlungsrohr 1 zum einen von einem Rezeptor-Gefäß 9 umgeben ist und zum anderen die bis in die vordere Hälfte dieses Gefäßes hineinragenden jeweiligen, aus dem Einlaufteil (Fig. 2) bzw. Auslaufteil (Fig. 4) stammenden, Behandlungsrohr-1-Abschnitte zwischen diesen Rohrenden einen Abstand 15 von 2 bis 100, vorzugsweise 20 bis 50 mm, aufweisen und wobei das Rezeptor-Gefäß 9 vorzugsweise auf jeder Längsseite angebracht, jeweils einen Abfluß- bzw. Absaugstutzen 3 und/oder einen — an beliebiger Stelle angebrachten — Stutzen 12 zur Aufnahme einer Temperaturmeßeinrichtung aufweist.

Das Volumen des Rezeptor-Gefäßes 9 wird vorteilhafterweise so bemessen, daß eine gleichmäßige Zu- und Abführung des jeweiligen flüssigen Behandlungsmediums gewährleistet ist, woraus der zusätzliche Vorteil resultiert, auf kostenintensive und eventuell zudem störanfällige Dosiervorrichtungen hoher Genauigkeit verzichten zu können.

Alle anderen, in denen Fig. 2 bis 4 dargestellten Vorrichtungselemente entsprechen den Angaben von Fig. 1, wobei die dort ggf. vorhandenen, etwa an der Mitte des Behandlungsrohres 1 angebrachten zusätzlichen Abfluß- bzw. Absaugstutzen 3 und Stutzen 12 — für die Aufnahme einer Temperaturmeßeinrichtung — dann grundsätzlich in Fortfall geraten.

Grundsätzlich ist es auch möglich, das Behandlungsrohr 1 in der Standard-Vorrichtung (Fig. 1) entsprechenden Fig. 3 geteilt auszuführen und mit einem entsprechenden Rezeptor-Gefäß 9 zu ummanteln.

Ebenso ist es denkbar, die jeweils für das Behandlungsbad 1 und 2 gesondert erforderlichen Vorrichtungen starr miteinander zu verbinden.

Apparative Nebeneinrichtungen zur Zuführung bzw. Abführung der Hohlmembranen und der fluiden Medien basieren auf an sich bekannten Vorrichtungen bzw. Vorrichtungselementen.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung gestatten nicht nur die Herstellung der in ihrem morphologischen Aufbau neuen Hohlmembranen schlechthin, sondern ermöglichen darüber hinaus, diese neue morphologische Struktur der Hohlmembranen — in Abhängigkeit von den polymeren Membranbildungskomponenten sowie den verfahrensspezifischen und vorrichtungsseitigen Variationsmöglichkeiten — gezielt und in unterschiedlicher Weise einzustellen.

Die erzielte morphologische Struktur der erfindungsgemäßen Hohlmembranen zeigt, daß es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren und unter Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtung überraschenderweise gelingt, eine latent vorhandene, aber wegen des strukturellen Aufbaus der jeweils aus dem Spinnbad auslaufenden Hohlmembran nicht wirksame trennaktive Schicht, im strukturellen Aufbau so zu verändern, daß die latent vorhandene trennaktive Schicht nun tatsächlich als solche wirkt.

Die Erfindung soll — einschließlich der Wirkungsweise der Vorrichtung — in den nachstehenden Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

— Zur Charakterisierung der Permeationseigenschaften der Hohlmembranen wurden Wasserdurchlässigkeit sowie Filtratstromdichte und Selektivität mit Dextrantestsubstanzen nach an sich bekannten Verfahren bestimmt.

— Die Poren an der jeweiligen Hohlmembranoberfläche wurden an Hand von REM-Aufnahmen bestimmt.

— Als Membrankenndaten wurden folgende Parameter ermittelt:

| | |
|--|----------------------|
| Wandstärke | WS |
| Innendurchmesser | D _I |
| Wasserdurchlässigkeit (Anfang) | WD _A |
| Filtratstromdichte gegenüber Dextran 2 Mio | JvT ₂₀₀₀ |
| Selektivität gegenüber Dextran 2 Mio | PhIT ₂₀₀₀ |
| Filtratstromdichte gegenüber Dextran 5 Mio | JvT ₅₀₀₀ |
| Selektivität gegenüber Dextran 5 Mio | PhIT ₅₀₀₀ |
| Mittlere Porengröße der inneren Oberfläche (aus REM-Aufnahmen) | O _I |
| Mittlere Porengröße der äußeren Oberfläche aus REM-Aufnahmen | O _A |
| Dicke der inneren (ersten) Strukturschicht | D |

— Die aus dem Spinnbad mittels Abzugsorganen auslaufende initial-gelfeuchte Hohlmembran wurde in einer aus Glas gefertigten Apparatur, bestehend aus zwei identischen, jeweils den Fig. 2 bis 4 entsprechenden, horizontal in Reihe geschalteten erfindungsgemäßen Vorrichtungen als Behandlungsbad 1 bzw. 2, weiterbehandelt.

Das Behandlungsrohr 1 wies einen Innendurchmesser von 9 mm auf, die Schikane 5 war in Form eines Glasrohres mit einem Außendurchmesser von 5 mm ausgeführt und überragte die Mitte der Einmündung 8 des Flüssigkeitszuführungsstutzens 2 um 20 mm. Der Flüssigkeitszuführungsstutzen 2 war in einem Winkel 7 von 30° angeordnet.

Beispiel 1

Eine PAN-Hohlmembran wurde aus einer Lösung von 9 Masseanteilen in % PAN-Homopolymerisat (Molmasse: 60 000 Dalton) und 91 Masseanteilen in % N,N-Dimethylformamid (DMF) nach dem in DD-PS 2 60 869 beschriebenen Naßspinnverfahren, unter Verwendung einer auf 25°C temperierten Lumenfüller-Mischung aus 75 Masseanteilen in % DMF und 25 Masseanteilen in % Wasser und eines auf 50°C temperierten Fällbad aus Wasser, ersponnen. Die aus dem Spinnbad über ein Abzugsorgan auslaufende initialgelfeuchte Hohlmembran wurde direkt über einen Abstreifer — zur Entfernung des oberflächlich anhaftenden Wassers — kontinuierlich, mit einer Geschwindigkeit von 6 m/min, durch die Hohlmembraneinlauföffnung 13 dem Behandlungsbad 1 der erfindungsgemäßen Vorrichtung zugeführt, während des Durchganges durch das Behandlungsrohr 1 mit einem auf 60°C temperierten fluiden Medium — bestehend aus 99 Masseanteilen in % DMF und 1 Masseanteil in % Wasser —, welches über den Flüssigkeitszuführungsstutzen 2 dem Behandlungs-

rohr 1 zugeführt wurde, behandelt und mit dem Erreichen einer Behandlungszeit von 5,2 s durch die Hohlmembranauslauföffnung 14 des Behandlungsbades 1 mit einer Geschwindigkeit von 9 m/min herausgeführt, innerhalb einer Zwischenzeit von 0,5 s durch die Hohlmembraneinlauföffnung 13 des Behandlungsbades 2 diesem mit einer Einlaufgeschwindigkeit von 9 m/min zugeführt, während des Durchganges durch das Behandlungsrohr 1 mit einem auf 18°C temperierten fluiden Medium — bestehend aus 95 Masseanteilen in % Wasser und 5 Masseanteilen in % DMF, welches über den Flüssigkeitszuführungsstutzen 2 dem Behandlungsrohr 1 zugeführt wurde, behandelt und mit dem Erreichen einer Behandlungszeit von 4,3 s durch die Hohlmembranauslauföffnung 14 des Behandlungsbades 2 herausgeführt, und die auslaufende Hohlmembran über ein Abzugsorgan (z. B. Galettenpaar) abgezogen, einem Waschwalzenpaar — zur Entfernung von restlichen, nichtmembranbildenden Spinnlösungs- und/oder Lumenfüllerbestandteilen und/oder fluiden Bestandteilen der Behandlungsbäder 1 und 2 — zugeführt, danach auf einer Haspel aufgenommen und abschließend bei 25°C getrocknet.

Membrankenndaten

| | |
|----------------|---------------------------------|
| WS | 120 µm |
| D _I | 401 µm |
| WDA | 58 l/m ² · h · KPa |
| Jv T2000 | 36,1 l/m ² · h · KPa |
| PhiT2000 | 0% |
| Jv T5000 | 2,3 l/m ² · h · KPa |
| PhiT5000 | 64,3% |
| O _I | ca. 0,1 µm |
| O _A | 6 bis 10 µm |
| D | ca. 10 µm |

Der morphologische Aufbau der Hohlmembranstruktur ist in den Abb. 5 bis 7 an Hand von REM-Aufnahmen dargestellt.

Abb. 5: Innere Oberfläche der Hohlmembran (Vergrößerung 5000fach).

Abb. 6: Querschnitt der Hohlmembran (Vergrößerung 1200fach).

Abb. 7: Äußere Oberfläche der Hohlmembran (Vergrößerung 500fach).

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, aber die aus dem Spinnbad auslaufende initial-gelfeuchte Hohlmembran lediglich in an sich bekannter Weise gewaschen, bei 25°C getrocknet und ihre Kenndaten gemessen.

Membrankenndaten

| | |
|----------------|----------------------------------|
| WS | 122 µm |
| D _I | 405 µm |
| WDA | 16,4 l/m ² · h · KPa |
| Jv T2000 | 2,0 l/m ² · h · KPa |
| PhiT2000 | 11,6% |
| Jv T5000 | 1,3 l/m ² · h · KPa |
| PhiT5000 | 74,6% |
| O _I | ca. 0,1 µm |
| O _A | — (REM-Aufnahme nicht auflösbar) |
| D | ca. 10 µm |

Beispiel 3

Eine PAN-Hohlmembran wurde nach dem in DD-PS 2 60 869 beschriebenen Naßspinnverfahren, unter Verwendung eines Spinnlösungsgemisches, bestehend aus 9 Masseteilen einer Lösung, die wiederum aus 9 Masseanteilen in % PAN-Homopolymerisat (Molmasse: 60 000 Dalton) und 91 Masseanteilen in % Dimethylformamid (DMF) besteht, und 1 Masseteil einer Lösung, die wiederum aus 11,7 Masseanteilen in % Styren-Acrylnitril Copolymer (basierend auf einem Acrylnitrilgehalt im Copolymer von 29 Masseanteilen in %) und 88,3 Masseanteilen in % DMF besteht, und unter Verwendung einer auf 25°C temperierten Lumenfüller-Mischung aus 70 Masseanteilen in % DMF und 30 Masseanteilen in % Wasser und eines auf 50°C temperierten Fällbad aus 35 Masseanteilen in % DMF und 65 Masseanteilen in % Wasser ersponnen. Die aus dem Spinnbad über ein Abzugsorgan auslaufende initial-gelfeuchte Hohlmembran wurde direkt über einen Abstreifer — zur Entfernung des oberflächlich anhaftenden Wassers — kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 9 m/min durch die Hohlmembraneinlauföffnung 13 des Behandlungsbades 1 diesem zugeführt, während des Durchganges durch das Behandlungsrohr 1 mit einem auf 80°C temperierten fluiden Medium — bestehend aus 99,3 Masseanteilen in % DMF, 0,5 Masseanteilen in % Wasser und 0,2 Masseanteilen in % an membranbildenden Polymeren —, welches über den Flüssigkeitszuführungsstutzen 2 in das Behandlungsrohr 1 geleitet wurde, behandelt und mit dem Erreichen einer Behandlungszeit von 4 s durch die Hohlmembranauslauföffnung 14 des Behandlungsbades 1 mit einer Geschwindigkeit von 14 m/min herausgeführt, innerhalb einer Zwischenzeit von 0,5 s durch die Hohlmembraneinlauföffnung 13 des Behandlungsbades 2 diesem zugeführt, während des Durchganges durch das Behandlungsrohr 1 mit einem auf 10°C temperierten fluiden Medium — bestehend aus 100 Masseanteilen in % Wasser, welches über den Flüssigkeitszuführungsstutzen 2 dem Behandlungsrohr 1 zugeführt wurde, behandelt und mit dem Erreichen einer Behandlungszeit von 2,5 s durch die Hohlmembranauslauföffnung 14 des Behandlungsbades 2 herausgeführt, und die auslaufende Hohlmembran über ein Galettenpaar abgezogen, spannungsarm in Wasser bei 98°C behandelt, dann in Wasser bei 20°C fixiert und einem Waschwalzenpaar — zur Entfernung von restlichen, nichtmembranbildenden Spinnlösungs- und/oder Lumenfüllerbestandteilen und/oder fluiden Bestandteilen der Behandlungsbäder 1 und 2 — zugeführt, danach auf einer Haspel aufgenommen und abschließend bei 25°C getrocknet.

Membrankenndaten

| | |
|----------------|---------------------------------|
| WS | 120 µm |
| D _I | 375 µm |
| WDA | > 60 l/m ² · h · KPa |
| Jv T2000 | 49,1 l/m ² · h · KPa |
| PhiT2000 | 0% |
| Jv T5000 | 2,9 l/m ² · h · KPa |
| PhiT5000 | 64,8% |
| O _I | ca. 0,3 µm |
| O _A | ca. 5 bis 10 µm |
| D | ca. 17 µm |

Der morphologische Aufbau der Hohlmembranstruktur ist in **Abb. 8** an Hand einer REM-Aufnahme dargestellt.

Abb. 8: Querschnitt der Hohlmembran (Vergrößerung 1200fach).

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 3 verfahren, aber die aus dem Spinnbad auslaufende initial-gelbte Hohlmembran lediglich in an sich bekannter Weise spannungsarm in Wasser bei 98°C behandelt, dann in Wasser bei 20°C fixiert, gewaschen, bei 25°C getrocknet und ihre Kenn-
daten gemessen.

Membrankenndaten

| | |
|----------------|----------------------------------|
| WS | 128 µm |
| D _I | 382 µm |
| WDA | > 60 l/m ² · h · KPa |
| Jv T2000 | 6,8 l/m ² · h · KPa |
| PhiT2000 | 3,1% |
| Jv T5000 | 1,2 l/m ² · h · KPa |
| PhiT5000 | 78% |
| O _I | ca. 0,3 µm |
| O _A | — (REM-Aufnahme nicht auflösbar) |
| D | ca. 17 µm |

Bezugszeichen Fig. 1 bis 4

- 1 Behandlungsrohr
- 2 Stutzen für die Flüssigkeitszuführung
- 3 Abfluß- bzw. Absaugstutzen
- 4 Befestigungsposition von 5
- 5 Schikane
- 6 Belüftungsstutzen
- 7 Winkel von 2, bezogen auf die Rohrlängsachse von 1
- 8 Einmündung von 2 in 1
- 9 Rezeptor-Gefäß
- 10 Element der flüssigkeitsdichten Verbindung zwischen Einlauf-, Mittel- und Auslaufteil (gem. Fig. 2, 3 und 4); bei Glasapparatur Kern einer Normschliffverbindung
- 11 Element der flüssigkeitsdichten Verbindung zwischen Einlauf-, Mittel- und Auslaufteil (gem. Fig. 2, 3 und 4); bei Glasapparatur Hülse einer Normschliffverbindung
- 12 Stutzen zur Aufnahme einer Temperaturmeßeinrichtung
- 13 Hohlmembraneinlauföffnung

14 Hohlmembranauslauföffnung

15 Abstand im Mittelteil (**Fig. 3**) zwischen dem Rohrende von 1 aus dem Einlaufteil (**Fig. 2**) und dem Rohrende von 1 aus dem Auslaufteil (**Fig. 4**)

Patentansprüche

1. Grobporige, hochasymmetrische Hohlmembranen, mit innerer trennaktiver Schicht, aus Acrylnitrilpolymeren — wie Polyacrylnitril und/oder Acrylnitrilcopolymeren oder diesen Polymerzusammensetzungen als Membranhauptbestandteil im Gemisch mit weiteren synthetischen Polymeren oder deren Gemischen, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus derartigen Acrylnitrilpolymeren bestehende Hohlmembranen eine solche morphologische Zweischicht-Struktur aufweisen, daß die erste und zugleich innere Schicht — die als trennaktive Schicht die Filtrationseigenschaften bestimmt — durch eine schwammartige Struktur mit kohärentem Porensystem, bei Poren mittleren Durchmessers im Bereich von 0,01 bis 5 µm charakterisiert ist, daß ferner diese Schicht — bezogen auf den Membranwand-Querschnitt (WS) — eine Dicke (D) im Bereich von

$$0,1 \mu\text{m} < D < 0,5 \text{ WS}$$

hat und wobei die zweite und gleichzeitig äußere Strukturschicht eine fingerartige Struktur mit Poren mittleren Durchmessers im Bereich von 1 bis 50 µm — die bis zur äußeren Oberfläche der Hohlmembran reichen — besitzt.

2. Hohlmembranen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die schwammartige Struktur der genannten ersten, inneren Schicht vorzugsweise durch ein feinporiges, netzartiges Erscheinungsbild ohne Makrodefekte charakterisiert ist.

3. Hohlmembranen nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die fingerartige Struktur der genannten zweiten, äußeren Schicht durch Makroporen, die durch — ein feinporiges, kohärentes Netzwerk aufweisendes — Stegmaterial miteinander verbunden sind, charakterisiert ist.

4. Hohlmembranen nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Poren mittleren Durchmessers im Bereich der ersten, inneren Schicht vorzugsweise beidseitig im wesentlichen gleich sind.

5. Hohlmembranen nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Poren mittleren Durchmessers im Bereich der zweiten, äußeren Schicht vorzugsweise beidseitig im wesentlichen gleich sind.

6. Hohlmembranen nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die erste, innere Schicht vorzugsweise eine Dicke (D) — bezogen auf den Membran-Querschnitt (WS) — im Bereich von

$$2 \mu\text{m} < D < 0,2 \text{ WS}$$

hat.

7. Hohlmembranen nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite, äußere Schicht vorzugsweise Poren mittleren Durchmessers im Bereich von 5 bis 25 µm — die vorzugsweise bis zur äußeren Oberfläche der Hohlmembran reichen — besitzt.

8. Verfahren zur Herstellung grobporiger, hoch-

asymmetrischer Hohlmembranen, mit innerer trennaktiver Schicht, aus einer Spinnlösung auf Basis von Acrylnitrilpolymeren — wie Polyacrylnitril und/oder Acrylnitrilcopolymeren oder diesen Polymerzusammensetzungen als Membranhauptbestandteil im Gemisch mit weiteren synthetischen Polymeren oder deren Gemischen —, die gemäß dem in DD-PS 2 60 869 beschriebenen Verfahren unter Verwendung einer Hohlkerndüse jeweils zu einem Hohlformkörper verformt, dieser koagulierte und mit fluiden Medien behandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem Spinnbad über ein Abzugsorgan auslaufende Hohlmembran ohne weitere Nachbehandlung unmittelbar, im noch initial-gelbfeuchten Zustand, nach Abstreifen der oberflächlich anhaftenden Flüssigkeit zunächst bei 0 bis 150°C für 0,1 bis 120 s kontinuierlich durch eine homogene Flüssigkeit, die aus mindestens 90 Masseanteilen in % einer oder mehrerer für die membranbildenden Polymere als Lösungsmittel wirkenden Komponenten und höchstens 10 Masseanteilen in % einer, aus einer oder mehreren Komponenten bestehenden, im vorgenannten Sinne nicht lösend wirkenden Flüssigkeit und/oder eines oder mehrerer gelöster Stoffe — wie Polymere und/oder Salze — besteht, in einem Behandlungsbad 1 und unmittelbar daran — bei einer maximalen Zwischenzeit von 300 s — innerhalb von 1 bis 300 s mit einer auf 1 bis 50°C temperierten, homogenen Flüssigkeit, die aus höchstens 50 Masseanteilen in % einer oder mehrerer für die membranbildenden Polymere als Lösungsmittel wirkenden Komponenten und mindestens 50 Masseanteilen in % einer, aus einer oder mehreren Komponenten bestehenden, im vorgenannten Sinne nicht lösend wirkenden Flüssigkeit besteht, in einem Behandlungsbad 2 so behandelt wird, daß dabei der fadenförmige Hohlformkörper kontinuierlich und vorzugsweise unter Spannung durch beide Behandlungsbäder unter Verwendung einer solchen Vorrichtung geführt wird, daß dies — zur Vermeidung von Deformationen der Hohlmembran — ohne Richtungsänderung und gegenüber der Vorrichtung faktisch berührungsfrei erfolgt, wonach anschließend die so behandelte Hohlmembran ggf., in an sich bekannter Weise, mittels einer Heißwasserbehandlung getempert, danach mittels einer Kaltwasserbehandlung fixiert und/oder abschließend, in an sich bekannter Weise durch Waschen und/oder Extraktion von den Behandlungsbäderbestandteilen sowie noch in der Membran vorhandenen, nicht membranbildenden Bestandteilen, außer Wasser, befreit und erforderlichenfalls weiteren, an sich bekannten Nachbehandlungsstufen wie Präparierung und/oder Trocknung unterworfen wird, so daß im Ergebnis eine grobpore, hochasymmetrische Hohlmembran, mit innerer trennaktiver Schicht erhalten wird, die morphologisch eine neuartige Zweischicht-Struktur, bestehend aus einer ersten, inneren Schicht mit schaumartiger Struktur und einer zweiten, äußeren Schicht mit einer fingerartigen Struktur, aufweist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Hohlmembran im Behandlungsbad 1 vorzugsweise bei 20 bis 80°C erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Hohlmem-

bran im Behandlungsbad 1 vorzugsweise für 2 bis 30 s erfolgt.

11. Verfahren nach Anspruch 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Hohlmembran im Behandlungsbad 1 vorzugsweise unter Spannung erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsbad 1 vorzugsweise aus mindestens 95 Masseanteilen in % einer oder mehrerer für die membranbildenden Polymere als Lösungsmittel wirkenden Komponenten und höchstens aus 5 Masseanteilen in % einer aus einer oder mehreren Komponenten bestehenden, im vorgenannten Sinne nicht lösend wirkenden Flüssigkeit (wie z. B. Fällmittel oder Fällmittelmischung) und/oder eines oder mehrerer gelöster Stoffe — wie Polymere und/oder Salze — besteht.

13. Verfahren nach Anspruch 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Hohlmembran im Behandlungsbad 2 vorzugsweise für 2 bis 50 s erfolgt.

14. Verfahren nach Anspruch 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Hohlmembran im Behandlungsbad 2 vorzugsweise bei 15 bis 25°C erfolgt.

15. Verfahren nach Anspruch 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsbad 2 vorzugsweise aus höchstens 30 Masseanteilen in % einer oder mehrerer für die membranbildenden Polymere als Lösungsmittel wirkenden Komponenten und mindestens 70 Masseanteilen in % einer aus einer oder mehreren Komponenten bestehenden, im vorgenannten Sinne nicht lösend wirkenden Flüssigkeit, insbesondere nur aus Wasser, besteht.

16. Verfahren nach Anspruch 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als lösend wirkende Komponente der jeweiligen Behandlungsbäder vorzugsweise Lösungsmittel vom Amidtyp, insbesondere N,N-Dimethylformamid, verwendet werden.

17. Vorrichtung zur Herstellung grobporiger, hochasymmetrischer Hohlmembranen, mit innerer trennaktiver Schicht, aus einer Spinnlösung auf Basis von Acrylnitrilpolymeren — wie Polyacrylnitril und/oder Acrylnitrilcopolymeren oder diesen Polymerzusammensetzungen als Membranhauptbestandteil im Gemisch mit weiteren synthetischen Polymeren oder deren Gemischen — und unter Behandlung mit fluiden Medien, die bis zur Stufe der entstehenden, initial-gelbfeuchten Hohlmembranen auf an sich bekannten Bauelementen der Naßspinn-technik beruht, dadurch gekennzeichnet, daß ab Stufe der mittels eines Abzugsorgans aus dem Spinnbad auslaufenden initial-gelbfeuchten Hohlmembranen die Vorrichtung zur Weiterführung des kontinuierlichen und für die Hohlmembranen deformationsfrei verlaufenden Verfahrens entsprechend Fig. 1 jeweils für das Behandlungsbad 1 und 2 — dabei horizontal oder vertikal in Reihe geschaltet — aus einem durchgängigen Behandlungsrohr (1) — mit der Hohlmembraneinlauföffnung (13) und der Hohlmembranauslauföffnung (14) —, an dessen beiden Seiten sich jeweils ca. 2 bis 6 cm vor dem Rohrende, und ggf. — etwa an der Mitte der Rohrlänge — je ein Abfluß- bzw. Absaugstutzen (3) und/oder ein — an beliebiger Stelle angebrachter — Stutzen (12) — zur Aufnahme einer Temperaturmeßeinrichtung — sowie ein, unter einem Winkel (7) von 5 bis 80° — bezogen auf die

Rohrlängsachse — und 10 bis 50 mm vor dem in das Rohr einmündenden Stutzen (3) ein Stutzen (2) für die Flüssigkeitszuführung befindet, besteht und wobei sich im Behandlungsrohr (1) eine — mit einem Abstand von mindestens 1 mm von der Innenwand des Behandlungsrohres (1) entfernte, zwischen dem auf der Hohlmembranauslaufseite befindlichen Stutzen (3) und dem Flüssigkeitszuführungsstutzen (2) mit dem Behandlungsrohr (1) an der Position (4) fest verbundene — Schikane (5) als Strömungsleit-
einrichtung befindet, die mindestens bis zur Mitte der Einmündung (8) des Flüssigkeitszuführungsstutzens (2), maximal jedoch bis 50 mm über die Mitte der genannten Einmündung (8) hinaus in Richtung auf die Hohlmembraneinlauföffnung (13) ragt.

18. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß sich den Abfluß- bzw. Absaugstutzen (3) gegenüber angeordnet vorzugsweise je ein Belüftungsstutzen (6) befindet.

19. Vorrichtung nach Anspruch 17 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Winkel (7) vorzugsweise 15 bis 45° beträgt.

20. Vorrichtung nach Anspruch 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Schikane (5) vorzugsweise in Form eines Rohres ausgeführt ist, das vorzugsweise einen Abstand von der Innenwand des Behandlungsrohres (1) aufweist, der 1/6 bis 1/10 des Behandlungsrohr-(1)-durchmessers beträgt.

21. Vorrichtung nach Anspruch 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Schikane (5) vorzugsweise 10 bis 20 mm über die Mitte der Einmündung (8) des Flüssigkeitszuführungsstutzens (2) hinaus in Richtung auf die Hohlmembraneinlauföffnung (13) ragt.

22. Vorrichtung nach Anspruch 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung vorzugsweise in Form von 3 separaten, flüssigkeitsdicht miteinander verbundenen Einzelteilen, bestehend aus dem Einlaufteil für die Hohlmembran (Fig. 2), dem Mittelteil (Fig. 3) und dem Auslaufteil für die Hohlmembran (Fig. 4), ausgeführt ist, wobei im Mittelteil (Fig. 3) das Behandlungsrohr (1) zum einen von einem Rezeptor-Gefäß (9) umgeben ist und zum anderen die bis in die vordere Hälfte dieses Gefäßes hineinragenden jeweiligen, aus dem Einlaufteil (Fig. 2) bzw. Auslaufteil (Fig. 4) stammenden, Behandlungsrohr-(1)-Abschnitte zwischen diesen Rohrenden einen Abstand (15) von 2 bis 100, vorzugsweise 20 bis 50 mm aufweisen und wobei das Rezeptor-Gefäß (9) vorzugsweise, auf jeder Längsseite angebracht, jeweils einen Abfluß- bzw. Absaugstutzen (3) und/oder einen — an beliebiger Stelle angebrachten — Stutzen (12) zur Aufnahme einer Temperaturmeßeinrichtung aufweist und wobei das Volumen des Rezeptor-Gefäßes (9) vorteilhafterweise so bemessen wird, daß eine gleichmäßige Zu- und Abführung des jeweiligen flüssigen Behandlungsmediums gewährleistet ist, alle anderen, in den Fig. 2 bis 4 dargestellten Vorrichtungselemente den Angaben gemäß Fig. 1 entsprechen, aber die dort ggf. vorhandenen, etwa an der Mitte des Behandlungsrohres (1) angebrachten zusätzlichen Abfluß- bzw. Absaugstutzen (3) und Stutzen (12) — für die Aufnahme einer Temperaturmeßeinrichtung — dann grundsätzlich in Fortfall geraten.

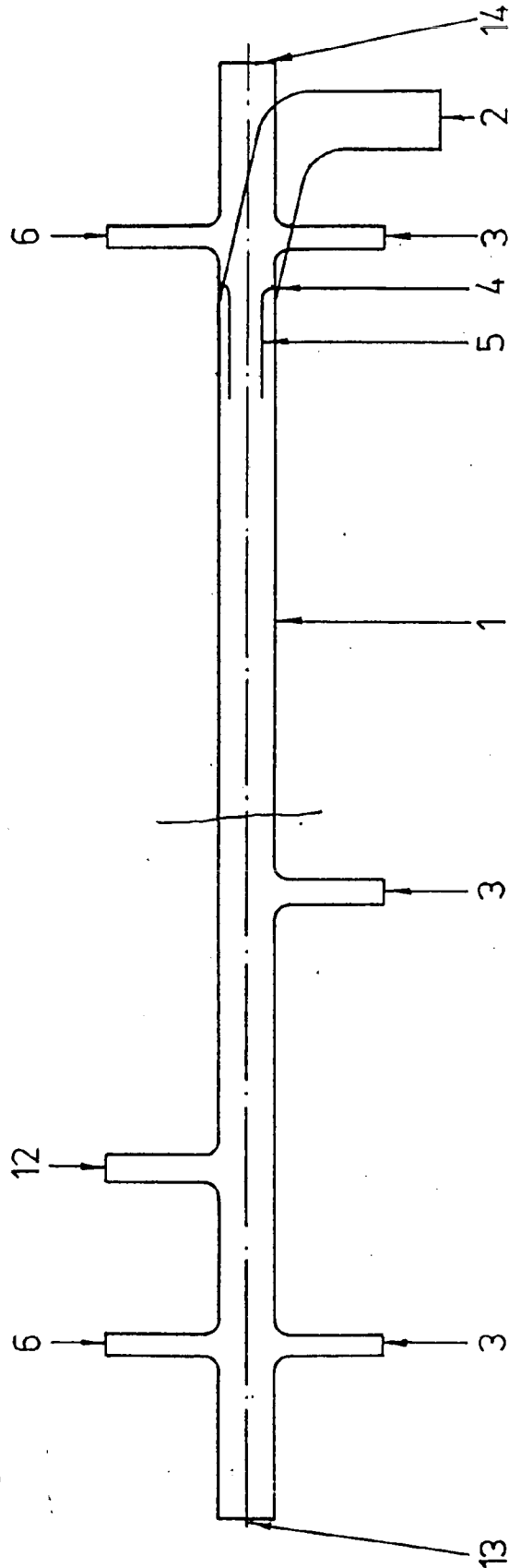
23. Vorrichtung nach Anspruch 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsrohr (1) in der

Standard-Vorrichtung gemäß Fig. 1 entsprechend Fig. 3 geteilt ausgeführt und mit einem entsprechenden Rezeptor-Gefäß (9) ummantelt ist.

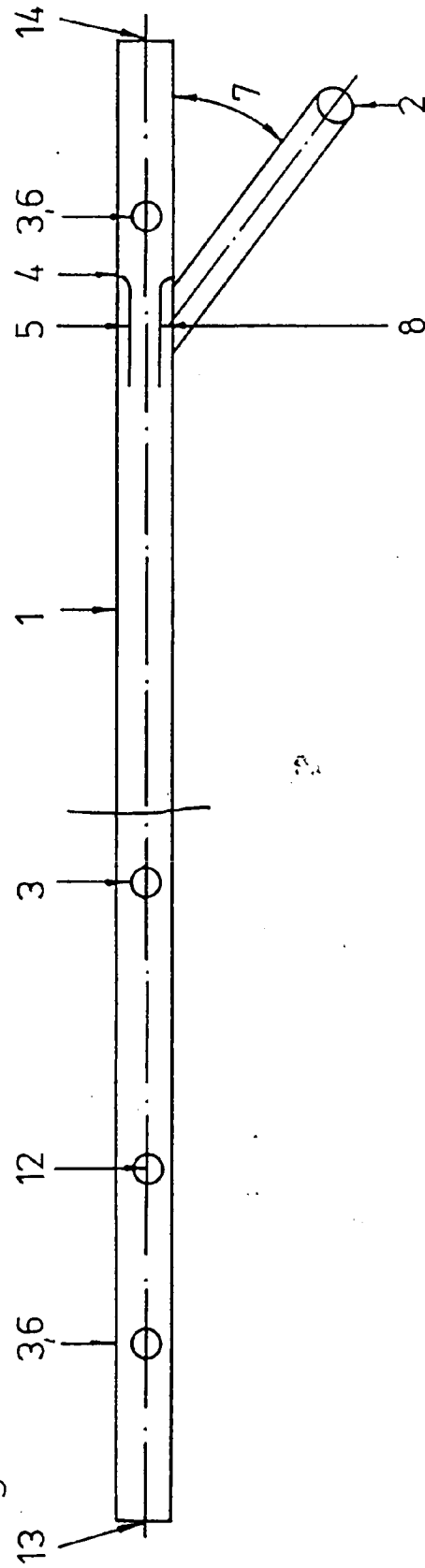
Hierzu 8 Seite(n) Zeichnungen

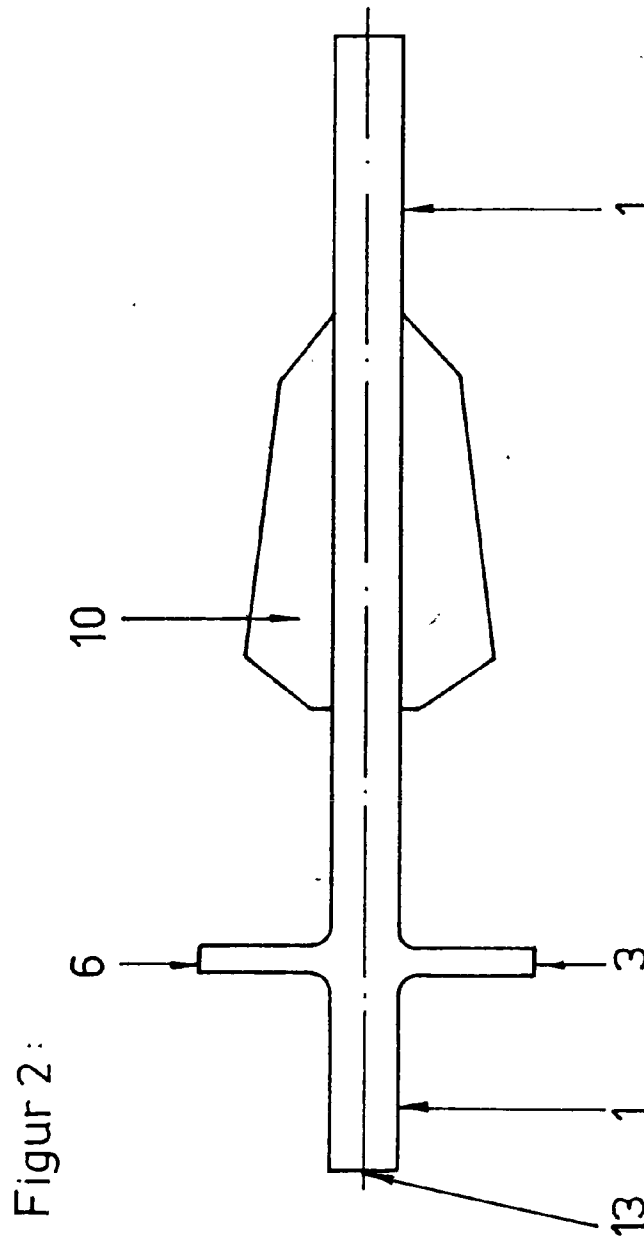
– Leerseite –

Figur 1A:



Figur 1B:





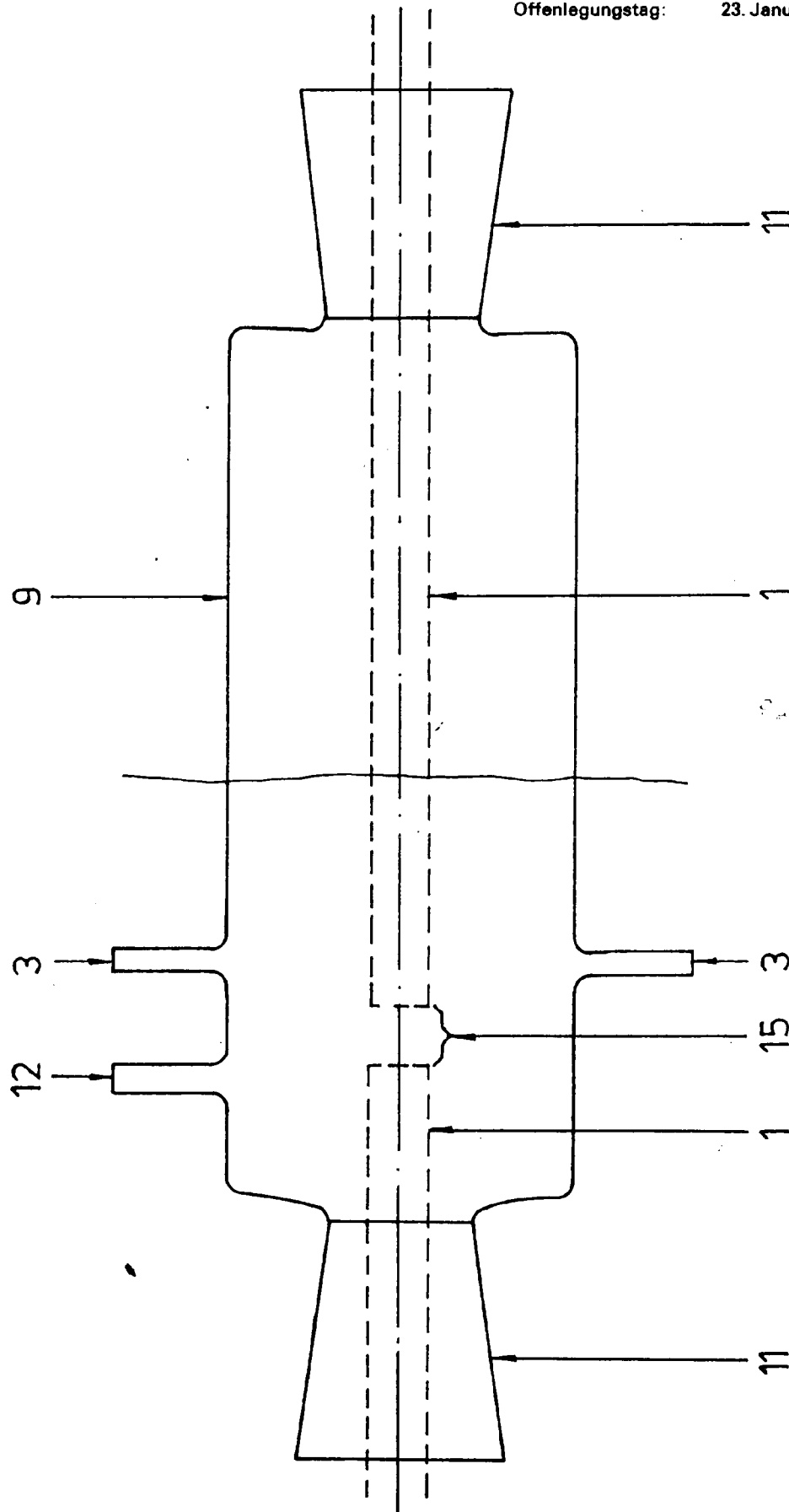
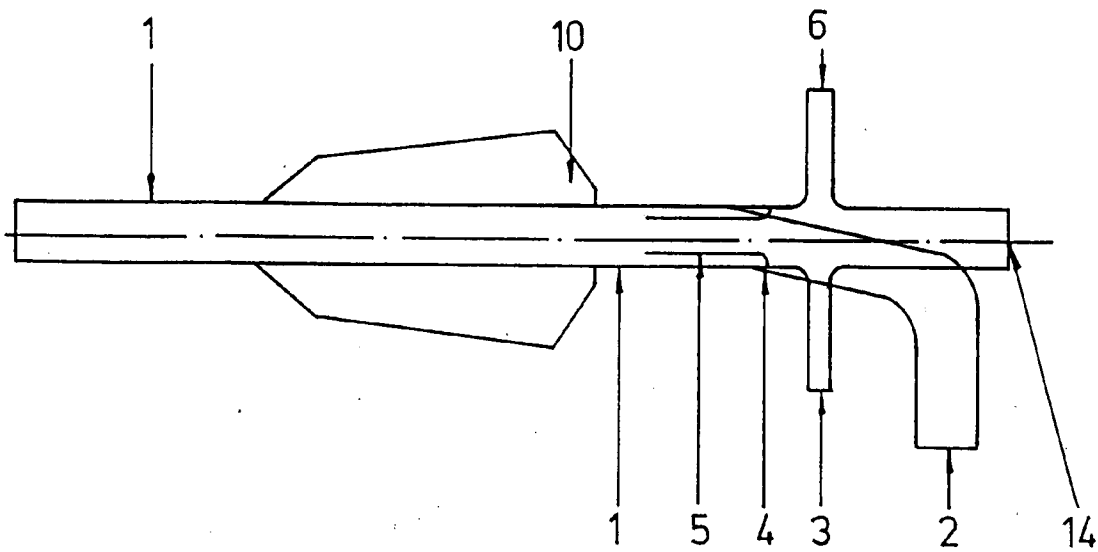


Figure 3:

Figur 4 A:



Figur 4 B:

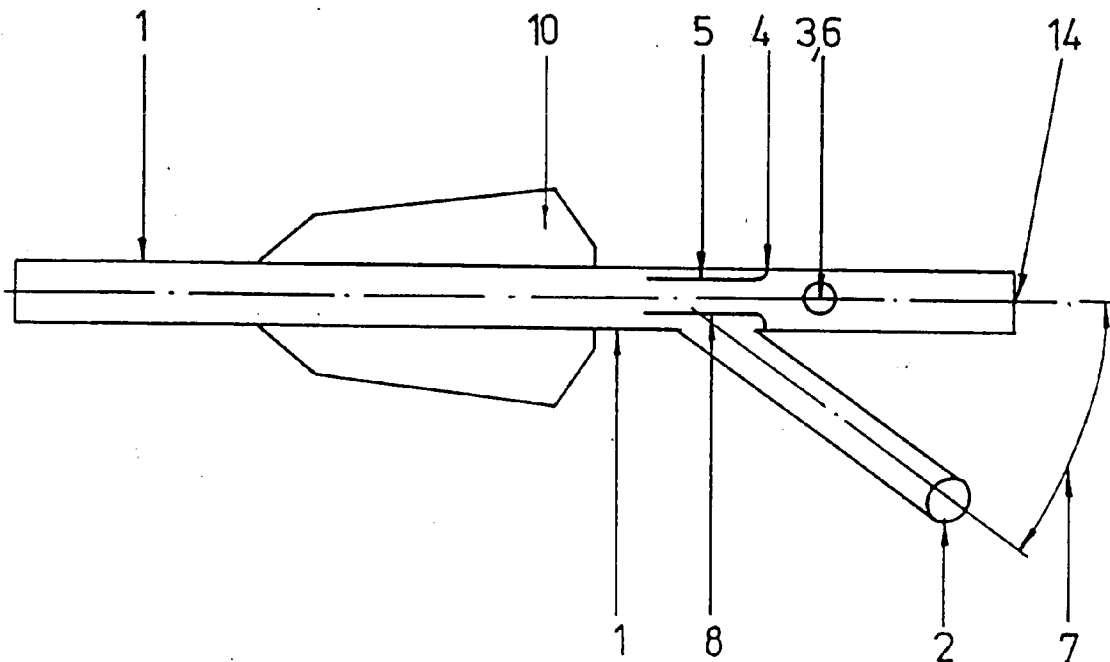


Fig. 5

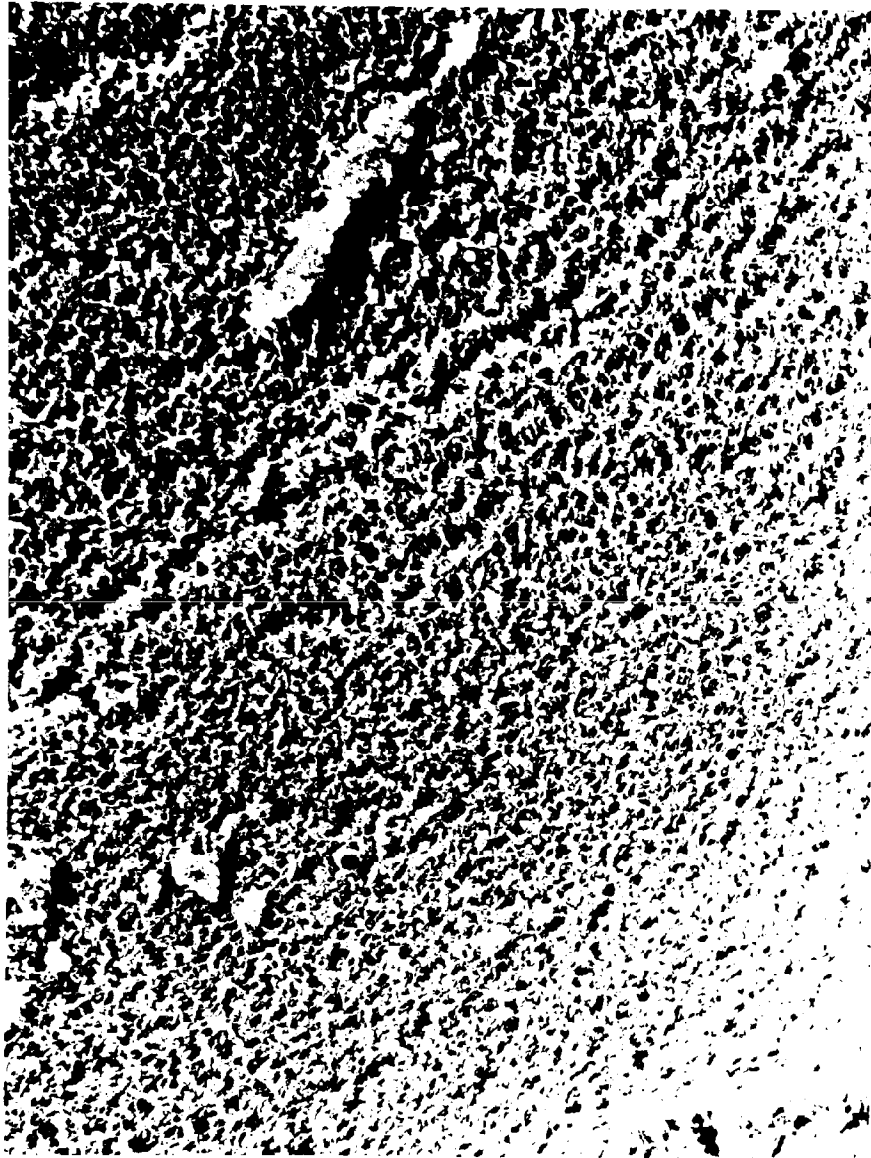


Fig. 6



Fig. 7

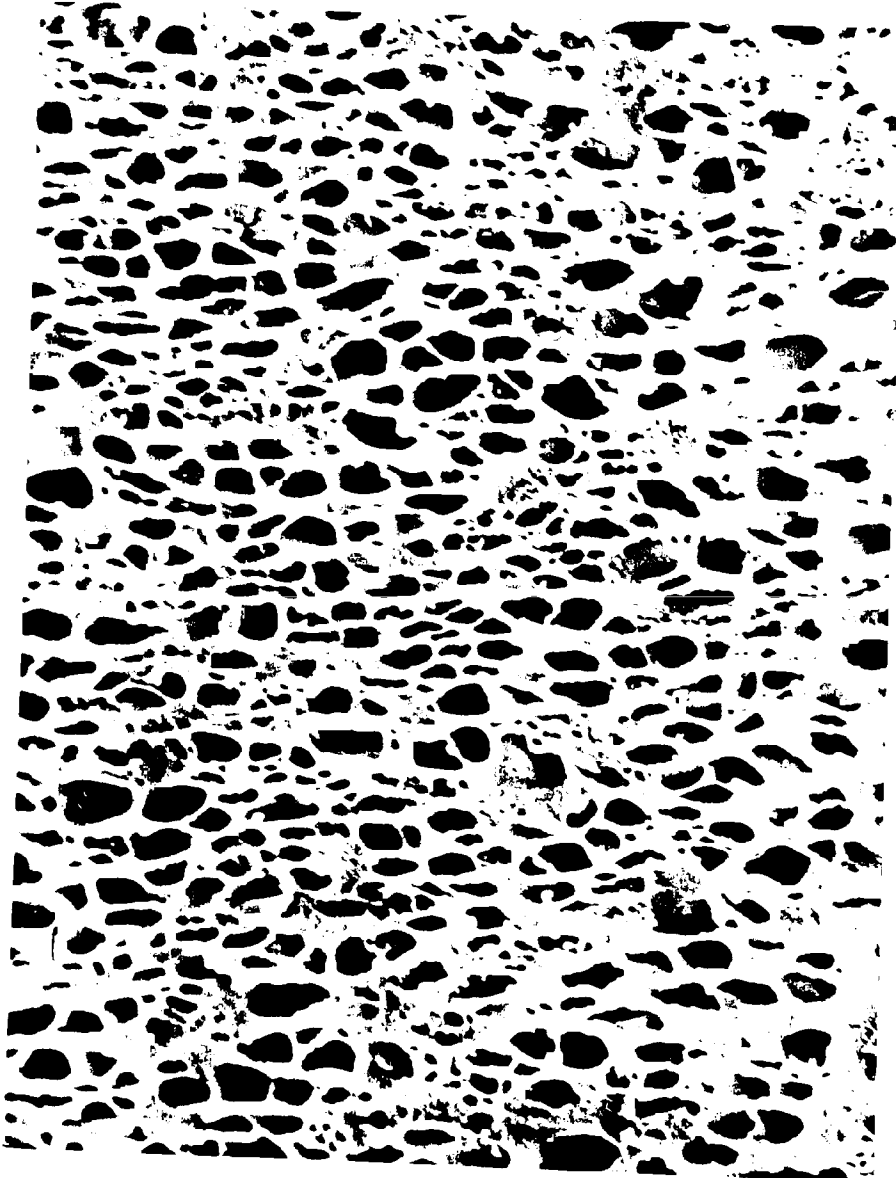


Fig. 8



PUB-NO: DE004021052A1
DOCUMENT- DE 4021052 A1
IDENTIFIER:
TITLE: Hollow membrane of acrylonitrile] polymer with inner
fine pore layer - having sepn. activity and coarser
pore outer layer with pores extending to outer surface

PUBN-DATE: January 23, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|------------------------|---------|
| ALBRECHT, WOLFGANG DR | DE |
| GROEBE, VOLKER PROF DR | DE |
| KLUG, PAUL | DE |
| MAKSCHIN, WERNER DR | DE |
| PAUL, DIETER DR | DE |
| WEIGEL, THOMAS DR | DE |
| HOLTZ, MANFRED DR | DE |
| MUELLER, KLAUS DR | DE |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|-------------------------|---------|
| AKAD WISSENSCHAFTEN DDR | DE |

APPL-NO: DE04021052
APPL-DATE: June 29, 1990

PRIORITY-DATA: DE04021052A (June 29, 1990)

INT-CL (IPC): B01D067/00 , B01D069/12 , B01D071/42

EUR-CL (EPC): B01D067/00 , B01D069/08 , B01D071/42

US-CL-CURRENT: 210/496

ABSTRACT:

A coarse-pored, highly asymmetric hollow membrane has an inner layer, with sepn. activity, of an acrylonitrile polymer, e.g. an acrylonitrile (co)polymer or a mixt. of these polymers as main membrane component. The membrane has a 2-layer structure such that the first, inner, layer, as sepn.-active layer determining the filtration properties, has a spongy structure with a coherent pore system, with pores of dia. 0.01-5 microns; the thickness (D) of this layer, w.r.t. the cross-section (WS) of the membrane wall, is such that the 0.1 microns is less than (D), which is less than 0.5 (WS). The second, outer layer, has finger-like structure, with pores of dia. 1-50 microns extending to the outer surface of the hollow membrane. The inner layer has a fine-pored net-like appearance, without large defects, with pores of the same size on both sides, and with the value of (D) between 2 microns and 0.2 (WS). The finger-like structure of the outer layer is characterised by macropores connected by spacer material with a fine-pore, coherent network; the pores are of the same size on both sides and are of dia. 5-25 microns.

USE/ADVANTAGE - The membrane has high efficiency and is obtd. by an economical process. The membrane is used in ultra- or micro-filtration, for sepn. of dissolved and/or dispersed substances from liqs. or gases, in the (bio)technical, electronic and pharmaceutical fields, in the food industry, and in medicine.